(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7348894号
(P7348894)

(45)発行日　令和5年9月21日(2023.9.21)

(24)登録日　令和5年9月12日(2023.9.12)

(51)国際特許分類

Ｃ１０Ｍ　169/06　(2006.01)		Ｃ１０Ｍ	169/06
Ｃ１０Ｍ　135/10　(2006.01)		Ｃ１０Ｍ	135/10
Ｃ１０Ｍ　129/74　(2006.01)		Ｃ１０Ｍ	129/74
Ｃ１０Ｍ　117/00　(2006.01)		Ｃ１０Ｍ	117/00
Ｃ１０Ｍ　117/10　(2006.01)		Ｃ１０Ｍ	117/10

ＦＩ

請求項の数　9　（全16頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-505060(P2020-505060)
(86)(22)出願日　平成31年3月5日(2019.3.5)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/008693
(87)国際公開番号　WO2019/172275
(87)国際公開日　令和1年9月12日(2019.9.12)
審査請求日　令和4年3月2日(2022.3.2)
(31)優先権主張番号　特願2018-39904(P2018-39904)
(32)優先日　平成30年3月6日(2018.3.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000228486
日本グリース株式会社
大阪府大阪市中央区南船場四丁目１１番２８号
(74)代理人　110001896
弁理士法人朝日奈特許事務所
(72)発明者　土井 理史
兵庫県神戸市長田区浪松町六丁目１番６３号 日本グリース株式会社技術研究所内
(72)発明者　山本 明宏
兵庫県神戸市長田区浪松町六丁目１番６３号 日本グリース株式会社技術研究所内
(72)発明者　前田 十世
兵庫県神戸市長田区浪松町六丁目１番６３号 日本グリース株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　グリース組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

生分解性を有する基油と、増ちょう剤と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有するグリース組成物であって、

組成物中の生分解性を有する有機物質の合計含有量が７５質量％以上であり、

増ちょう剤が、リチウム石けん、ウレア系化合物、リチウム複合石けん、カルシウム石けん、ナトリウム石けん、アルミニウム石けん、ナトリウムテレフタラメート、有機化ベントナイト、およびシリカゲルからなる群から選ばれる１または２以上の増ちょう剤であり、

防錆剤の含有量が２．５～３０質量％であるグリース組成物。

【請求項２】

増ちょう剤の含有量が２．０～２０質量％である、請求項１記載のグリース組成物。

【請求項３】

増ちょう剤が、リチウム石けん、リチウム複合石けん、およびウレア系化合物からなる群から選ばれる１または２以上の増ちょう剤である、請求項１または２記載のグリース組成物。

【請求項４】

混和ちょう度が２６５～２９５である、請求項１～３のいずれか一項に記載のグリース組成物。

【請求項５】

生分解性を有する基油と、生分解性を有するワックスと、増粘剤と、カルシウムスルホ

ネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有するグリース組成物であって、
組成物中の生分解性を有する有機物質の合計含有量が７５質量％以上であり、
防錆剤の含有量が２．５～３０質量％であり、
融点が５０℃～１００℃であるグリース組成物。
【請求項６】
増粘剤の含有量が１．０～２５質量％である、請求項５記載のグリース組成物。
【請求項７】
増粘剤が、ポリブテン、ポリイソブテン、ポリイソブチレン、およびαオレフィンコポリマーからなる群から選ばれる１または２以上の増粘剤である、請求項５または６記載のグリース組成物。
【請求項８】
生分解性を有する基油および生分解性を有するワックスの合計量中の生分解性を有するワックスの含有量が６．０～４０質量％である、請求項５～７のいずれか一項に記載のグリース組成物。
【請求項９】
ソルビタン脂肪酸エステルに対するカルシウムスルホネートコンプレックスの含有量（カルシウムスルホネートコンプレックスの含有量／ソルビタン脂肪酸エステルの含有量）が、０．５～５．０である、請求項１～８のいずれか一項に記載のグリース組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、環境への影響が少なく、かつ塩水に対する防錆性および耐水性を有するグリース組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、水資源や海洋環境の保護に対する関心が高まっており、例えば米国では、入港するすべての船舶において、オイルを使用する機器に関して、オイルが漏れる可能性がある接水部に、生分解性、非毒性および非生物濃縮性が認められた環境配慮型潤滑油（Environmentally Acceptable Lubricants：ＥＡＬ）の使用を義務付ける船舶入港規制（Vessel General Permit：ＶＧＰ）が施行された。このような事情から、海洋、湖沼、河川等の汚染防止を目的とした生分解性グリースの開発が急務となっている。
【０００３】
特許文献１には、水に接触するワイヤーロープに適し、人体に安全な潤滑剤組成物が開示されている。しかしながら、海水等の塩水に対する高い防錆性や耐水性に関しては改善の余地がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２０１３－６０５４１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、環境への影響が少なく、かつ海水等の塩水に対する優れた防錆性および耐水性を有するグリース組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者らは、鋭意検討した結果、生分解性を有する基油と、増ちょう剤と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有するグリース組成物が、塩水に対する防錆性および耐水性に優れることを見出し、本発明を

完成させた。
【０００７】
すなわち、本発明は
〔１〕生分解性を有する基油と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有するグリース組成物であって、組成物中の生分解性を有する有機物質の合計含有量が７５質量％以上であり、防錆剤の含有量が２．５～３０質量％であるグリース組成物、
〔２〕ソルビタン脂肪酸エステルに対するカルシウムスルホネートコンプレックスの含有量（カルシウムスルホネートコンプレックスの含有量／ソルビタン脂肪酸エステルの含有量）が、０．５～５．０である、〔１〕記載のグリース組成物、
〔３〕生分解性を有する基油と、増ちょう剤と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有するグリース組成物であって、組成物中の生分解性を有する有機物質（特に、生分解性を有する基油およびソルビタン脂肪酸エステル）の合計含有量が７５質量％以上であり、防錆剤の含有量が２．５～３０質量％である、〔１〕または〔２〕記載のグリース組成物、
〔４〕増ちょう剤の含有量が２．０～２０質量％である、〔３〕記載のグリース組成物、
〔５〕増ちょう剤が、リチウム石けん、リチウム複合石けん、およびウレア系化合物からなる群から選ばれる１または２以上の増ちょう剤である、〔３〕または〔４〕記載のグリース組成物、
〔６〕混和ちょう度が２６５～２９５である、〔３〕～〔５〕のいずれかに記載のグリース組成物、
〔７〕生分解性を有する基油と、生分解性を有するワックスと、増粘剤と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有するグリース組成物であって、組成物中の生分解性を有する有機物質（特に、生分解性を有する基油、生分解性を有するワックスおよびソルビタン脂肪酸エステル）の合計含有量が７５質量％以上であり、防錆剤の含有量が２．５～３０質量％であり、融点が５０℃～１００℃である、〔１〕または〔２〕記載のグリース組成物、
〔８〕増粘剤の含有量が１．０～２５質量％である、〔７〕記載のグリース組成物、
〔９〕生分解性を有する基油および生分解性を有するワックスの合計量中の生分解性を有するワックスの含有量が６．０～４０質量％である、〔７〕または〔８〕記載のグリース組成物、に関する。
【発明の効果】
【０００８】
本発明のグリース組成物は、環境への影響が少なく、かつ海水等の塩水に対して優れた防錆性および耐水性を有する。また、一般的なグリースで使用される亜鉛やモリブデン等の金属系の添加物を使用しないため、生物に対する毒性や蓄積性のリスクが低い。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
＜グリース組成物＞
本実施形態に係るグリース組成物は、生分解性を有する基油と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有することを特徴とする。なお、前記のＶＧＰにおいては、有機物質の易生分解性を測定する標準的試験法である、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、所定の生分解度（例えば、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１Ｂに準拠し、微生物による生分解度が６０％以上）を有する有機物質を、グリース組成物中７５質量％以上含有するよう規定されており、本実施形態に係るグリース組成物も、ＶＧＰに対応すべくそのように設計される。
【００１０】
（基油）
基油としては、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、所定の生分解度を有する、生分解性を有すると判定される基油が好適に用いられる（以下、本明細書にお

いて、かかる基油を単に「生分解性を有する基油」と記載することがある）。
【００１１】
生分解性を有する基油は、特に限定されないが、植物油、動物油、合成エステル油、ポリアルキレングリコール、合成炭化水素油等が挙げられ、防錆性および耐水性の観点から、合成エステル油および植物油が好ましい。さらに、酸化安定性や高温下での保存安定性の観点からは合成エステル油がより好ましく、コスト、高い生分解率、および毒性、蓄積性等の安全性の観点からは植物油が好ましい。
【００１２】
本明細書において「植物油」とは、植物由来の油であり、油脂を含む概念である。本実施形態において使用できる植物油は、特に限定されないが、例えば、ココアバター脂、トウモロコシ油、ラッカセイ油、ひまわり油、大豆油、ヤシ油、オリーブ油、椿油、サフラワー油、アブラギ油、アマニ油、ココナッツ油、カシ油、アーモンド油、アンズの仁油、ヒマシ油、ナタネ油、大風子油、シナ脂、綿実油、ゴマ油、パーム油、パーム核油、米糠油、桐油、テレビン油、カポック油等が挙げられ、トウモロコシ油、ひまわり油、サフラワー油、ヒマシ油、アマニ油、大豆油、ナタネ油、綿実油、オリーブ油、椿油、桐油、テレビン油、ヤシ油およびパーム油からなる群から選ばれる１種以上が好ましい。また、これらの油を複数混合したもの、ジグリセリドやモノグリセリドを含む油脂、一部、酸化、還元等の変性を起こした油であってもよい。
【００１３】
市販の植物油としては、例えば、大豆油ＫＴ等の丸正社製植物油；大豆白絞油、アマニ油等の日清オイリオ（株）製の植物油；コメサラダ油等のボーソー油脂（株）製の植物油；ＴＥＸＡＰＲＩＮＴＳＤＣＥ等のコグニスジャパン（株）製の植物油；リモネン油、ユーカリオイル、桐油等の安土産業（株）製の植物油；ハートールＳＲ－２０、ハートールＳＲ－３０、ハートールＲ－３０等のハリマ化成（株）製の植物油；α－ピネン、東洋松印、ヂペンテン等の荒川化学社製のテレビン油；豊国製油（株）製の工業用一号ヒマシ油等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
【００１４】
本明細書において「動物油」とは、動物由来の油であり、油脂を含む概念である。本実施形態において使用できる動物油としては、イワシ油、サバ油、ニシン油、サンマ油、マグロ油、タラ肝油など魚類の体から得られる魚油；ラード脂、ニワトリ脂、バター脂、牛脂、牛骨脂、鹿脂、イルカ脂、馬脂、豚脂、骨油、羊脂、牛脚油、ネズミイルカ油、サメ油、マッコウクジラ油、鯨油などがあり、魚油、牛脂および豚脂からなる群から選択される１以上の油であることが好ましく、これらの油を複数混合したもの、ジグリセリドやモノグリセリドを含む油脂、一部、酸化、還元等の変性を起こした油であってもよい。
【００１５】
合成エステル油としては、脂肪酸ジエステルや脂肪酸ポリオールエステルが好適に用いられ、脂肪酸ポリオールエステルがより好ましい。脂肪酸ジエステルの具体例としては、例えば、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジイソデシル、セバシン酸ジオクチル等が挙げられる。脂肪酸ポリオールエステルの具体例としては、例えば、ネオペンチルグリコールジエステル、トリメチロールプロパントリエステル、トリメチロールプロパンコンプレックスエステル、ペンタエリスリトールテトラエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル等が挙げられる。なかでも、ＢＡＳＦジャパン（株）製のＳｙｎａｔｉｖｅ ＥＳ ＴＭＰ ０５／１４０および０５／３２０（トリメチロールプロパンコンプレックスエステル）、クローダジャパン（株）製のＰｒｉｏｌｕｂｅ２０８９（トリメチロールプロパンオレエート）、伊藤製油（株）製のＭＩＮＥＲＡＳＯＬ ＬＢ－６０１（特殊ヒマシ油系縮合脂肪酸エステル）等の高生分解性エステル油が好適に用いられる。
【００１６】
ポリアルキレングリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンオキサイド－プロピレンオキサイド（エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体）、ポリ（メチル－エチレン）グリコール、ポリブチ

レングリコール等が挙げられる。また、ポリアルキレングリコールは、２種以上の異なるアルキレンオキサイドを用いて得られるポリアルキレングリコールのランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物のいずれも使用できる。

【００１７】

合成炭化水素油としては、例えば、ＦＴ合成油等が挙げられる。本明細書において「ＦＴ合成油」とは、水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガス（合成ガスと称する場合もある）に対してフィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）反応を適用させて得られる、ナフサ、灯油、軽油相当の液体留分、およびこれらを水素化精製、水素化分解することによって得られる炭化水素混合物、並びにＦＴ反応により液体留分およびＦＴワックスを生成し、これを水素化精製、水素化分解することにより得られる炭化水素混合物からなる合成油を意味する。なお、ＦＴ合成油は、原料に応じた呼び名が使用されることが多く、例えば、天然ガスを原料とするものはＧＴＬ、石炭を原料とするものはＣＴＬ、バイオマスを原料とするものはＢＴＬと呼ばれる。

【００１８】

前記の生分解性を有する基油は、前記例示のものからいずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。好ましくは、１種以上の合成エステル油またはこれらと１種以上の植物油を混合した基油が挙げられる。生分解性を有する基油を２種以上併用することにより、潤滑性の向上が期待できる。

【００１９】

生分解性を有する基油の含有量は、グリース組成物中、６０質量％以上が好ましく、６５質量％以上がより好ましく、７０質量％以上がより好ましく、７５質量％以上がさらに好ましく、８０質量％以上が特に好ましい。

【００２０】

また、基油として、潤滑性の向上等のため、グリース組成物に使用される通常の基油であって、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、所定の生分解性を有しないと判定される基油を併用してもよい。ただし、グリース組成物中、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、所定の生分解性を有する有機物質全体で２５質量％未満とする必要がある。

【００２１】

基油の引火点は、２３０℃以上が好ましく、２６０℃以上がより好ましい。基油の引火点が２３０℃以上であることにより、グリース組成物への引火が生じにくい。なお、本実施形態において、基油の引火点は、ＪＩＳ　Ｋ　２２６５　４のクリーブランド開放式（ＣＯＣ）により算出し得る。

【００２２】

基油の動粘度（４０℃）は、７０mm^2／ｓ以上が好ましく、９０mm^2／ｓ以上がより好ましい。また、基油の動粘度（４０℃）は、１０００mm^2／ｓ以下が好ましく、６００mm^2／ｓ以下がより好ましい。基油の動粘度が上記範囲内であることにより、基油の引火点が高温に維持されやすく、かつ、グリース組成物は、流動性（圧送性）がよい。なお、本実施形態において、基油の動粘度は、ＪＩＳ　Ｋ　２２８３によって算出し得る。

【００２３】

（防錆剤）

本実施形態における防錆剤としては、カルシウムスルホネートコンプレックス、およびソルビタン脂肪酸エステルが好適に用いられる。カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを併用することにより、相乗的な防錆効果が得られる。

【００２４】

カルシウムスルホネートコンプレックスは、カルシウムスルホネートと、（ｉ）炭酸カルシウム、（ii）カルシウムジベヘネート、カルシウムジステアレート、カルシウムジヒドロキシステアレート等の高級脂肪酸カルシウム塩、（iii）酢酸カルシウム等の低級脂肪酸カルシウム塩、（iv）ホウ酸カルシウム等から選択されるカルシウム塩（カルシウム石けん）とを組み合わせたものである。中でも、カルシウムスルホネートと炭酸カルシウム

とを必須成分とし、これにカルシウムジベヘネート、カルシウムジステアレート、カルシウムジヒドロキシステアレート、ホウ酸カルシウムおよび酢酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも２種を配合したものが好ましい。カルシウムスルホネートコンプレックスの具体例としては、例えば、出光興産（株）製のダフニーマルチレックスＷＲ、フックスジャパン（株）製のＲＥＮＯＬＩＴ　ＣＸＩ　１、（株）ニッペコ製のカルフォレックスＥＰ等の商品名で市販されているものが挙げられる。

【００２５】

また、カルシウムスルホネートは、増ちょう効果の観点から、塩基価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のものが好ましく、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のものがより好ましい。具体的には、ジアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム塩が特に好ましい。

【００２６】

ソルビタン脂肪酸エステルとしては、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等が挙げられる。ソルビタン脂肪酸エステルとしては、例えば、花王（株）より、エマゾールの商品名で市販されているソルビタン脂肪酸エステル等を使用することができる。なお、ソルビタン脂肪酸エステルは、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、生分解性を有する有機物質である。特に、ソルビタンモノオレエートは、規則「ＦＤＡ２１ＣＦＲ１７８.３５７０」で規定される物質であるため、定められた規定値を守る限り人体に対する安全性が高い。ソルビタン脂肪酸エステルは、けん化価が１４５～１６０、ヒドロキシル価が１９３～２１０であることが好ましい。けん化価およびヒドロキシル価が１９３～２１０の範囲を外れると、食品用成分として安全性が確保され難くなる。なお、ソルビタン脂肪酸エステルは、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、生分解性を有する有機物質である。特に、ソルビタンモノオレエートは、規則「ＦＤＡ２１ＣＦＲ１７８.３５７０」で規定される物質であるため、定められた規定値を守る限り人体に対する安全性が高い。ソルビタン脂肪酸エステルは、けん化価が１４５～１６０、ヒドロキシル価が１９３～２１０であることが好ましい。けん化価およびヒドロキシル価が１９３～２１０の範囲を外れると、食品用成分として安全性が確保され難くなる。

【００２７】

ソルビタン脂肪酸エステルに対するカルシウムスルホネートコンプレックスの含有量（カルシウムスルホネートコンプレックスの含有量／ソルビタン脂肪酸エステルの含有量）は、０．５～５．０の範囲が好ましく、０．７～３．０の範囲がより好ましく、１．０～２．０の範囲がさらに好ましい。０．５未満または、５．０超える場合、防錆性の相乗効果が弱くなる傾向がある。

【００２８】

防錆剤は、前記のカルシウムスルホネートコンプレックス、およびソルビタン脂肪酸エステル以外の他の防錆剤を適宜含んでいてもよい。他の防錆剤としては、例えば、スルホン酸塩、カルボン酸、カルボン酸塩、エステル系防錆剤、アミン系防錆剤等である。他の防錆剤は、前記例示のものからいずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００２９】

スルホン酸塩は、スルホン酸アルカリ金属塩、スルホン酸アルカリ土類金属塩等のスルホン酸金属塩、スルホン酸アミン塩等である。スルホン酸塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアミンとスルホン酸とを反応させることにより調製し得る。

【００３０】

スルホン酸塩を構成するスルホン酸としては、石油スルホン酸、およびジノニルナフタレンスルホン酸が好ましい。スルホン酸塩を構成するアルカリ金属としては、ナトリウム

、カリウム等が例示される。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム等が例示される。これら中でも、金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、またはバリウム塩が好ましく、カルシウム塩がより好ましい。また、スルホン酸塩がアミン塩である場合、アミンは、モノアミン、ポリアミン、アルカノールアミン等が例示される。

【００３１】

スルホン酸塩の中でも、アミンスルホネート、カルシウムスルホネート、または、バリウムスルホネートを含むことが好ましく、カルシウムスルホネートを含むことがより好ましく、石油スルホン酸カルシウム塩を含むことがさらに好ましい。なお、スルホン酸塩は、前記例示のものからいずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３２】

カルボン酸としては、例えば、ステアリン酸等のモノカルボン酸や、アルキルコハク酸およびその誘導体、アルケニルコハク酸およびその誘導体、ナフテン酸、アビエチン酸、ラノリン脂肪酸等が挙げられる。カルボン酸塩としては、上記したカルボン酸の金属塩（カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉛等）が挙げられる。

【００３３】

エステル系防錆剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンオレエート、ポリオキシエチレンステアレート、ペンタエリスリットモノオレエート、コハク酸ハーフエステル等のカルボン酸部分エステル等が挙げられる。エステル系防錆剤は、良好な生分解性を有するため、好適に用いられる。

【００３４】

アミン系防錆剤としては、例えば、アルコキシフェニルアミン等のアミン誘導体や、二塩基性カルボン酸部分アミド等が挙げられる。

【００３５】

防錆剤の含有量は、グリース組成物中、２．５質量％以上であり、３．０質量％以上が好ましく、４．０質量％以上がより好ましい。防錆剤の含有量が２．５質量％未満の場合、塩水に対する防錆性が低下する傾向がある。一方、非生分解性の有機物質を低減する観点から、防錆剤の含有量は３０質量％以下であり、２５質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１５質量％以下がさらに好ましい。

【００３６】

本発明の一実施形態に係るグリース組成物は、生分解性を有する基油と、増ちょう剤と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有する。かかる配合としたグリース組成物は、良好なハンドリング性および貯蔵安定性を有し、ワイヤーロープ等のメンテナンス用に好適に用いられる。

【００３７】

（増ちょう剤）

本実施形態における増ちょう剤としては、大きな欠点もなく性能バランス（例えば、耐水性、せん断安定性等）が良い観点から、リチウム石けんが好適に用いられる。リチウム石けんとしては、例えば、炭素数１０～２８の脂肪酸、および炭素数１０～２８のヒドロキシ酸から合成されたリチウム石けん等が挙げられる。

【００３８】

炭素数１０～２８の脂肪酸としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、リノール酸、アラキジン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、ヘプタデカン酸、オレイン酸、アラキドン酸、ベヘン酸等が例示されるが、ちょう度収率（グリースが硬くなる度合い）が良い点から、ステアリン酸が好ましい。炭素数１０～２８のヒドロキシ酸としては、１２－ヒドロキシステアリン酸、１２－ヒドロキシラウリン酸、１６－ヒドロキシパルミチン酸等が例示されるが、入手しやすく、安価である点から、１２－ヒドロキシステアリン酸が好ましい。

【００３９】

リチウム石けんとしてより具体的には、例えば、ラウリン酸リチウム、ステアリン酸リ

チウム、１２－ヒドロキシステアリン酸リチウム、およびそれらの混合物等が例示される。リチウム石けんは、前記のうちいずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００４０】

リチウム石けん以外の他の増ちょう剤としては、例えば、ウレア系化合物、リチウム複合石けん、カルシウム石けん、ナトリウム石けん、アルミニウム石けん等の金属石けん、ナトリウムテレフタラメート、フッ素、有機化ベントナイト、シリカゲル等が挙げられ、ウレア系化合物およびリチウム複合石けんが好ましい。より好ましくは、リチウム石けんを含む増ちょう剤であり、より好ましくは、リチウム石けんのみからなる増ちょう剤である。

【００４１】

リチウム複合石けんは特に限定されない。一例を挙げると、リチウム複合石けんは、リチウムを金属源とし、少なくとも１個のヒドロキシ基を有する炭素数１２～２４の脂肪族モノカルボン酸と、炭素数２～１２の脂肪族ジカルボン酸と、水酸化リチウムとの反応によって形成されたものが挙げられ、１２－ヒドロキシステアリン酸およびアゼライン酸の混合物と水酸化リチウムとの反応によって形成されたものが好ましい。

【００４２】

ウレア系化合物は特に限定されない。一例を挙げると、ウレア系化合物は、下記一般式（Ｉ）で示されるジウレア化合物である。式中、R^2は、炭素数６～１５の芳香族系炭化水素基、R^1およびR^3は炭素数６～１８の芳香族系炭化水素基、シクロヘキシル基、炭素数７～１２のアルキルシクロヘキシル基、または炭素数８～２２のアルキル基を表す。

【化１】



一般式（Ｉ）

【００４３】

前記ジウレア化合物は、公知の方法によりアミンとジイソシアネート化合物とを反応させることにより得ることができる。アミンとしては、例えば、炭素数６～１８の芳香族アミン、シクロヘキシルアミン、炭素数７～１２のアルキルシクロヘキシルアミン、炭素数８～２２のアルキルアミン、およびそれらの混合物等が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート等が挙げられる。なかでも４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネートが入手性において優れるという点から好ましく、さらに耐熱性に優れる点から４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

【００４４】

増ちょう剤の含有量は特に限定されないが、グリース組成物中、２．０質量％以上が好ましく、５．０質量％以上がより好ましく、８．０質量％以上がさらに好ましい。増ちょう剤の含有量が２．０質量％未満である場合、得られるグリース組成物が軟質過ぎるため、飛散、漏洩したり、過剰な油分離を引き起こす傾向がある。一方、非生分解性の有機物質を低減する観点から、増ちょう剤の含有量は、２０質量％以下が好ましく、１８質量％以下がより好ましく、１５質量％以下がさらに好ましく、１２質量％以下が特に好ましい。

【００４５】

なお、増ちょう剤を使用する態様においては、増粘剤（特にポリイソブチレン）の使用量を１．０質量％未満とすることが好ましく、０．５質量％未満とすることがより好ましく、０．１質量％未満とすることがさらに好ましく、増粘剤を使用しないことが特に好ましい。増粘剤の使用量が１．０質量％以上の場合は、グリースの粘性が高くなり、糸曳き等によりハンドリング性が低下するおそれがある。

【００４６】

本実施形態に係るグリース組成物の混和ちょう度は、ハンドリングの観点から、２２０～３４０の範囲が好ましく、２６５～２９５（２号）の範囲がより好ましい。なお、本実施形態において、混和ちょう度の値は、ＪＩＳ　Ｋ　２２２０　７により、２５℃の環境下で、ちょう度計に取り付けた円錐をグリース組成物に落下させ、５秒間かけて進入した深さ（ｍｍ）を１０倍した値である。

【００４７】

本発明の他の実施形態に係るグリース組成物は、生分解性を有する基油と、生分解性を有するワックスと、増粘剤と、カルシウムスルホネートコンプレックスおよびソルビタン脂肪酸エステルを含む防錆剤とを含有し、かつ５０℃～１００℃の融点を有する。かかるグリース組成物は、特にワイヤーロープの製造に適している。融点が５０℃未満であると、高温下の使用において、グリースがワイヤーロープから垂れ落ちるという問題がある。一方、融点が１００℃を超えると、油剤の劣化が促進される傾向があること、また、ワイヤーロープ製造ラインでの塗布が困難となる等の問題がある。融点は、５５℃～９５℃が好ましく、６０℃～９０℃がより好ましく、６５℃～８５℃がさらに好ましい。なお、増ちょう剤を配合した上記のグリース組成物では、加熱溶融と冷却を繰り返すと、グリースの軟化や油分離など、グリースとしての状態を維持できなくなることに加え、添加剤が劣化し防錆性が低下するおそれがあるが、生分解性を有するワックスおよび増粘剤を配合した本実施形態のグリース組成物では、加熱溶融後冷却しても、グリースの状態および防錆性を維持することができる。

【００４８】

（ワックス）

ワックスとしては、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、所定の生分解度を有する、生分解性を有すると判定されるワックスが好適に用いられる（以下、本明細書において、かかるワックスを単に「生分解性を有するワックス」と記載することがある）。生分解性を有するワックスは、生分解性を有する基油を代替するものとして使用でき、かつグリース組成物の融点を上記の範囲に調整するために適量を含有することができる。

【００４９】

生分解性を有するワックスとしては、公知の植物系ワックス、動物系ワックス、石油系ワックス等を使用することができる。植物系ワックスとしては、例えば、ライスワックス、カルナバワックス、キャンデリラワックス等が挙げられる。動物系ワックスとしては、例えば、みつろう、ラノリン、鯨ろう等が挙げられる。石油系ワックスとしては、例えば、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等が挙げられる。また、合成ワックスであっても、生分解性を有するものは用いることができる。

【００５０】

生分解性を有する基油および生分解性を有するワックスの合計含有量は、グリース組成物中、６０質量％以上が好ましく、６５質量％以上がより好ましく、７０質量％以上がより好ましく、７５質量％以上がさらに好ましく、８０質量％以上が特に好ましい。

【００５１】

生分解性を有する基油および生分解性を有するワックスの合計量中の生分解性を有するワックスの含有量は、６．０質量％以上が好ましく、６．５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上がさらに好ましく、１２質量％以上が特に好ましい。また、該含有量は、４０質量％以下が好ましく、３５質量％以下がより好ましく、３０質量％以下がさらに好ましく、２５質量％以下が特に好ましい。

【００５２】

（増粘剤）

本実施形態において使用可能な増粘剤としては、特に制限はなく、ポリブテン、ポリイソブテン、ポリイソブチレン、αオレフィンコポリマー等の、潤滑グリースにおいて一般的に使用されているものを適宜選択することができる。増粘剤は、ＯＥＣＤテストガイドライン３０１シリーズに準拠し、所定の生分解度を有する、生分解性を有すると判定され

る増粘剤（例えば、ポリイソブチレン等）であってもよい。
【００５３】
増粘剤は、グリース組成物中、１．０質量％以上が好ましく、３．０質量％以上がより好ましく、５．０質量％以上がさらに好ましく、７．０質量％以上が特に好ましい。また、増粘剤の含有量は、２５質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１５質量％以下がさらに好ましく、１２質量％以下が特に好ましい。増粘剤の含有量が上記範囲内である場合、圧送性に影響を及ぼすことなく付着性を向上させるという利点がある。
【００５４】
なお、生分解性を有するワックスおよび増粘剤を使用する態様においては、増ちょう剤（特にアルミニウム複合石けん）の使用量を１．０質量％未満とすることが好ましく、０．５質量％未満とすることがより好ましく、０．１質量％未満とすることがさらに好ましく、増ちょう剤を使用しないことが特に好ましい。増ちょう剤の使用量が１．０質量％以上の場合は、加熱溶融と冷却を繰り返すと、グリースの軟化や油分離など、グリースとしての状態を維持できなくなることに加え、添加剤が劣化し防錆性が低下するおそれがある。
【００５５】
（任意成分）
本実施形態のグリース組成物は、本実施形態の効果が損なわれない範囲において、任意成分をさらに含有し得る。任意成分としては、耐摩耗剤、酸化防止剤、極圧添加剤、染料、色相安定剤、構造安定剤、金属不活性剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤等が挙げられる。
【００５６】
耐摩耗剤が含有される場合、耐摩耗剤としては、メチレンビスジチオカーバメート、硫黄系耐摩耗剤、リン系耐摩耗剤等が例示される。耐摩耗剤は、前記例示のものからいずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なお、本実施形態のグリース組成物は、耐摩耗剤が配合されない場合であっても、優れた耐摩耗性を発揮し得る。
【００５７】
リン系耐摩耗剤は、トリブチルフォスファイトおよびトリオレイルフォスファイト等を代表とするフォスファイト類；トリクレシジルフォスフェートおよびジラウリルアシッドフォスフェート等を代表とするフォスフェート類；リン酸ジブチルオクチルアミン塩およびリン酸ジラウリルオクチルアミン塩等を代表とするアミンフォスフェート類；トリフェニルフォスフォロチオネートおよびアルキレイテッドフォスフォロチオネート等を代表とするフォスフォロチオネート類；リン酸カルシウムを代表とする固体潤滑剤；およびジフェニルハイドロゲンフォスファイト等が例示される。
【００５８】
耐摩耗剤が含有される場合、耐摩耗剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、耐摩耗剤は、グリース組成物中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましい。また、耐摩耗剤は、５質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましい。耐摩耗剤の含有量が上記範囲内であることにより、得られるグリース組成物は、優れた耐摩耗性が付与され得る。
【００５９】
酸化防止剤が含有される場合、酸化防止剤としては、アミン系酸化防止剤等が例示される。アミン系酸化防止剤は、芳香族アミン化合物であることが好ましい。芳香族アミン化合物は、ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、フェノチアジン、Ｎ－フェニル－α－ナフチルアミン、ｐ，ｐ’－ジアミノジフェニルメタン、アルドール－α－ナフチルアミン、ｐ－ドデシルフェニル－１－ナフチルアミン等が例示される。
【００６０】
酸化防止剤が含有される場合、酸化防止剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、酸化防止剤は、グリース組成物中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましい。また、酸化防止剤は、５質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましい。酸化防止剤の含有量が上記範囲内であることにより、得られるグリース組成物は、優れた酸化安定性が付与され得る。

【００６１】
極圧添加剤が含有される場合、極圧添加剤としては、モリブデンジチオカルバメート、モリブデンジチオフォスフェート、チオリン酸エステル、硫化油脂、ジベンジルスルフイド、ジブチルジスルフイド等が例示される。なかでも、硫化油脂が好ましい。極圧添加剤は、前記例示のものからいずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００６２】
極圧添加剤が含有される場合、極圧添加剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、極圧添加剤は、グリース組成物中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましい。また、極圧添加剤は、５質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましい。極圧添加剤の含有量が上記範囲内であることにより、得られるグリース組成物は、優れた耐荷重性が付与され得る。
【００６３】
本実施形態に係るグリース組成物は、偶発的に海洋や河川に漏出した場合でも生物濃縮性が低く、人体に対して安全である。また、工業用潤滑剤と同程度かそれ以上の防錆性、耐水性、撥水性、付着性を有し、屋外等でも使用することができる。特に、海水等の塩水に対する優れた防錆性および耐水性を有するため、水門の門戸の上げ下げに用いるワイヤーロープや、船舶用ワイヤーロープ等の水と接触するワイヤーロープに好適に用いられる。なお、増ちょう剤を配合したグリース組成物は、メンテナンス用に、生分解性を有するワックスおよび増粘剤を配合したグリース組成物は、ワイヤーロープ製造ラインの初期充填用に、特に好適に用いられる。
【実施例】
【００６４】
以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明は、これら実施例に何ら限定されない。
【００６５】
以下、実施例および比較例において用いた各種材料をまとめて示す。
合成エステル油：ＢＡＳＦジャパン（株）製のＳｙｎａｔｉｖｅ　ＥＳ　ＴＭＰ　０５／３２０（トリメチロールプロパンコンプレックスエステル、動粘度（４０℃）：３２６mm^2／ｓ）
植物油：豊国製油（株）製の工業用一号ヒマシ油（動粘度（４０℃）：２４０mm^2／ｓ）
ワックス：日本精蝋（株）製のＰａｒａｆｆｉｎ　Ｗａｘ　１５５Ｆ
リチウム石けん：ヒドロキシステアリン酸および１２－ヒドロキシステアリン酸と水酸化リチウムとの反応によって形成されたリチウム石けん
リチウム複合石けん：１２－ヒドロキシステアリン酸およびアゼライン酸の混合物と水酸化リチウムとの反応によって形成されたリチウム複合石けん
ジウレア化合物：シクロヘキシルアミンおよびステアリルアミンの混合物と４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの反応によって形成されたジウレア化合物
増粘剤：出光興産（株）製の出光ポリブテン２０００Ｈ
カルシウムスルホネートコンプレックス：出光興産（株）製のダフニーマルチレックスＷＲ
ソルビタン脂肪酸エステル１：花王（株）製のエマゾール　Ｏ－１０Ｖ（ソルビタンモノオレエート）
ソルビタン脂肪酸エステル２：花王（株）製のエマゾール　Ｏ－３０Ｖ（ソルビタントリオレエート）
【００６６】
（実施例１～１０および比較例１～５）
表１に記載の処方に従い、グリース組成物を調製した。得られたグリース組成物について以下の評価を行った。評価結果を表１に示す。
【００６７】
＜混和ちょう度の測定＞
ＪＩＳ　Ｋ　２２２０　７に準拠し、２５℃の環境下で、ちょう度計に取り付けた円錐を

試験用グリース組成物に落下させ、５秒間かけて進入した深さ（ｍｍ）を測定し、測定された値を１０倍したものを混和ちょう度とする。

【００６８】

＜中性塩水噴霧試験＞

ＪＩＳ　Ｋ　２２４６　６．３５に準拠し、試験用グリース組成物で被覆した試験片（被膜作成方法はＪＩＳ　Ｋ　２２２０　２１準拠）を、３５℃の環境下で、中性塩水を噴霧した装置内に規定時間保持した後のさび発生度を調べた。さび発生度が０％であった、塩水の噴霧時間を表１に示す。１２０時間以上を性能目標値とする。

【００６９】

＜水洗耐水度試験＞

ＪＩＳ　Ｋ　２２２０　１６に準拠し、３８℃および７９℃の環境下で、試験前のグリースの量１００質量％に対する、水に洗い流されたグリースの質量を測定した。当該質量が小さい程、耐水性に優れる。

【００７０】

＜離油度＞

ＪＩＳ　Ｋ　２２２０　１１に準拠し、１００℃で２４時間静置したときの離油度を測定した。当該質量が小さい程、貯蔵安定性に優れる。

【００７１】

【表１】

表 1

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
合成エステル油	87	87	87	85.5	65	65	70	66.5	63	65	65.5	88	64	87	87
植物油	—	—	—	—	20.5	20.5	—	—	20.5	20.5	—	—	—	—	—
リチウム石けん	10	10	10	10	10	10	15	8.0	—	—	9.0	10	15	10	10
リチウム複合石けん	—	—	—	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—
ジウレア化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
カルシウムスルホネートコンプレックス	1.5	1.5	2.0	3.0	3.0	3.0	10	17	3.0	3.0	17	1.0	10.5	3.0	—
ソルビタン脂肪酸エステル1	1.5	—	1.0	1.5	1.5	—	5.0	8.5	1.5	1.5	—	—	—	—	3.0
ソルビタン脂肪酸エステル2	—	1.5	—	—	—	1.5	—	—	—	—	8.5	1.0	10.5	—	—
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
生分解性物質の含有量	88.5	88.5	88	87	87	87	75	75	85	87	74	89	74.5	87	90
評価 混和ちょう度（25℃）	275	275	275	280	280	280	240	285	280	290	285	285	240	275	280
評価 塩水噴霧試験（h）	120	120	144	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	120	300以上	72	120以上	72	48
評価 水洗耐水度（38℃，1h）（重量%）	2	2	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	3
評価 水洗耐水度（79℃，1h）（重量%）	4	4	3	3	3	3	1	3	4	2	3	4	2	4	6
評価 離油度（100℃，24h）（重量%）	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5	0.9	0.8	0.5	0.9	0.9	0.5	0.6	0.8

【００７２】

表１の結果より、本発明のグリース組成物は、塩水に対する優れた防錆性、耐水性、および貯蔵安定性を有していることがわかる。

【００７３】

（実施例１１～１７および比較例６～１０）

表２に記載の処方に従い、グリース組成物を調製した。得られたグリース組成物について以下の評価を行った。評価結果を表２に示す。

【００７４】

＜融点の測定＞

ＪＩＳ　Ｋ　２２３５に準拠し、グリース組成物の融点を測定した。

【００７５】

＜中性塩水噴霧試験＞

ＪＩＳ　Ｋ　２２４６　６．３５に準拠し、試験用グリース組成物で被覆した試験片（被膜作成方法はＪＩＳ　Ｋ　２２２０　２１準拠）を、３５℃の環境下で、中性塩水を噴霧した装置内に規定時間保持した後のさび発生度を調べた。さび発生度が０％であった、塩水の噴霧時間を表２に示す。２４０時間以上を性能目標値とする。

【００７６】

【表２】

表２

		実施例									比較例				
		11	12	13	14	15	16	17	6	7	8	9	10		
合成エステル油		77	77	75.5	67	62.5	67	81	82	61.5	56	78.5	78.5		
ワックス		10	10	10	10	10	20	6.0	5.0	10	10	10	10		
増粘剤		10	10	10	20	5.0	10	15	10	25.5	10	10	10		
カルシウムスルホネートコンプレックス		1.5	1.5	3.0	1.5	15	1.5	1.5	1.5	1.5	16	—	3.0		
ソルビタン脂肪酸エステル1		1.5	—	1.5	1.5	7.5	1.5	1.5	1.5	1.5	8.0	3.0	—		
ソルビタン脂肪酸エステル2		—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
生分解性物質の含有量		88.5	88.5	87	78.5	80	87	88.5	88.5	74.5	74	90	88.5		
評価	融点（℃）	75	75	77	78	82	82	52	48	85	92	72	72		
	塩水噴霧試験（h）	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	300以上	264以上	240以上	300以上	300以上	240未満	240未満		

【００７７】

表２の結果より、本発明のグリース組成物は、塩水に対する優れた防錆性を有している

ことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【００７８】

本発明のグリース組成物は、環境への影響が少なく、かつ海水等の塩水に対する優れた防錆性および耐水性を有することから、特に水と接触するワイヤーロープ用の潤滑剤として有用である。

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI	
C10M	*115/08*	*(2006.01)*	C10M	115/08
C10M	*113/12*	*(2006.01)*	C10M	113/12
C10M	*113/10*	*(2006.01)*	C10M	113/10
C10M	*143/06*	*(2006.01)*	C10M	143/06
C10M	*143/00*	*(2006.01)*	C10M	143/00
C10N	*10/04*	*(2006.01)*	C10N	10:04
C10N	*30/12*	*(2006.01)*	C10N	30:12
C10N	*40/32*	*(2006.01)*	C10N	40:32
C10N	*50/10*	*(2006.01)*	C10N	50:10
C10N	*10/02*	*(2006.01)*	C10N	10:02
C10N	*10/06*	*(2006.01)*	C10N	10:06

審査官　松原 宜史

(56)参考文献
- 特開２００７－０８４６２０（ＪＰ，Ａ）
- 特表２００６－５２８９９６（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０１６－０８９０４０（ＪＰ，Ａ）
- 特開２００６－１８２８５６（ＪＰ，Ａ）
- 特開２００４－０９９８４７（ＪＰ，Ａ）
- 特開２００７－０７０４６１（ＪＰ，Ａ）
- 特開２００８－００１８６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
- Ｃ１０Ｍ １０１／００－１７７／００
- Ｃ１０Ｎ　１０／００－ ８０／００